

Über das Ringgerüst des Yohimbins IV. Yohimban

Verkürzte Fassung der INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

JOACHIM JOST
aus Klosters-Serneus (Graub.)

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., AG.
1950

Über das Ringgerüst des Yohimbins IV. Yohimban

Verkürzte Fassung der INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

JOACHIM JOST
aus Klosters-Serneus (Graub.)

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., AG.
1950

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. E. Schlittler und Dr. T. Reichstein.

Basel, den 23. Mai 1950.

Prof. Dr. R. Wizinger

Dekan.

Herrn *Joachim Jost* wurde von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 23. Mai 1950 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 23. Mai 1950 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Synthetische Versuche in der Yohimbinreihe

kann eingesehen oder entliehen werden:

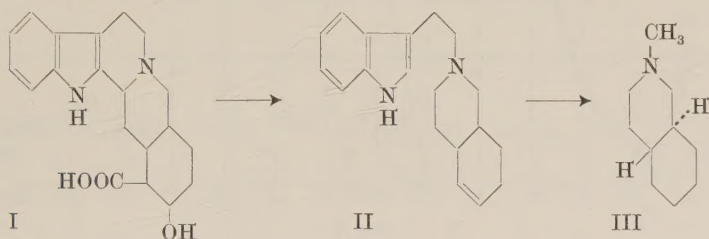
1. im Chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.



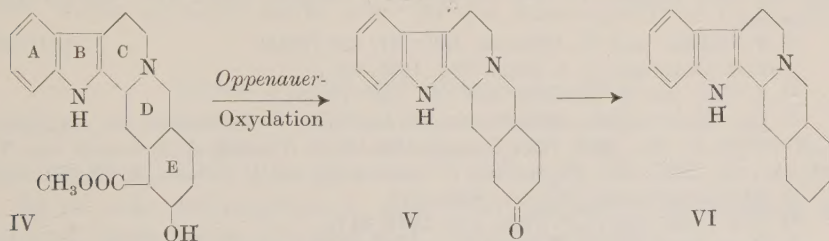
Über das Ringgerüst des Yohimbins IV¹⁾.

Yohimban.

Von Witkop²⁾ ist kürzlich gezeigt worden, dass das durch Einwirkung von Thallohydroxyd auf Yohimboasäure (I) bei 300° im Hochvakuum erhaltene Produkt nicht mehr, wie man früher³⁾ annahm, das unveränderte Skelett (VI) des Yohimbins besitzt, sondern dass ihm Struktur II zukommt. Aus dem Dihydroprodukt von II liess sich durch einen Hofmann'schen Abbau N-Methyl-*trans*-decahydro-isochinolin (III) isolieren²⁾.



Es ist uns nun gelungen, ausgehend von Yohimbon (V)³⁾ durch Reduktion nach Wolff-Kishner zu einer sauerstofffreien Base vom Smp. 206° und der Summenformel $C_{19}H_{24}N_2$ zu gelangen, der wir die Formel VI zuschreiben und für die wir den Namen „Yohimban“ vorschlagen. Da VI in Alkohol mit Platinoxid keinen Wasserstoff aufnimmt, sind keine leicht hydrierbaren Doppelbindungen vorhanden, demnach ist das Ringgerüst intakt geblieben.



¹⁾ Dritte Mitteilung: R. Speitel und E. Schlittler, Helv. **32**, 860 (1949).

²⁾ B. Witkop, Am. Soc. **71**, 2559 (1949).

³⁾ B. Witkop, A. **554**, 83 (1943).

Anschliessend beschäftigten wir uns mit der Synthese von VI, wobei wir hofften, das bereits von *Schlittler* und *Alleman*¹⁾ hergestellte Amid XI zum Yohimban reduzieren zu können.

Als Vorversuch dazu untersuchten wir den Reduktionsmechanismus am leichter zugänglichen Amid VII¹⁾²⁾. Durch katalytische Hydrierung¹⁾ oder Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid³⁾ konnte VII nicht in VIII übergeführt werden; jedoch gelang die elektrolytische Reduktion⁴⁾ verhältnismässig leicht.

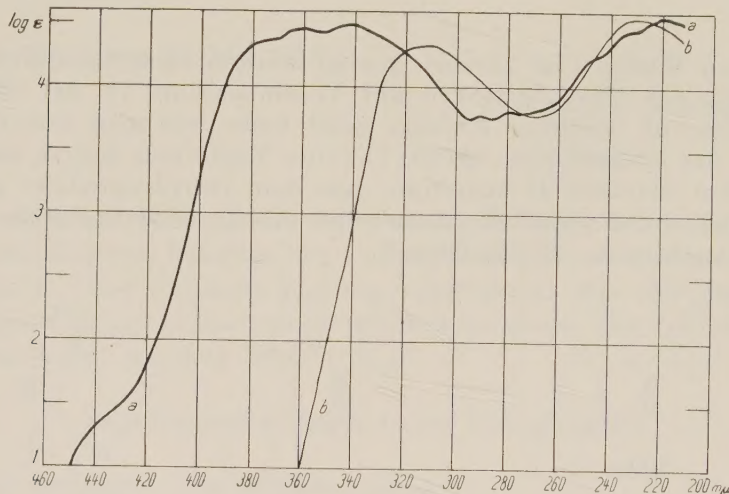


Fig. 1.

a Lactam VII⁵⁾.

b Lactam A, $\log \epsilon_{\max} = 4,33/310 \text{ m}\mu$ und $4,55/230 \text{ m}\mu$.

Die Verbindung VIII wurde bereits von *Clemo* und *Swan*⁶⁾ auf anderem Wege synthetisiert. Trotz der Differenz der Smp. (*Clemo*: 196—197°, unsere Base: 191—192°) darf auf Grund des Mischsmp. (191—196°)⁷⁾ die Identität der beiden Basen als gesichert angesehen werden. Die Absorptionsspektren waren gleich (Figur 2, Kurven c und d). Die negative *Otto*-Reaktion⁸⁾ zeigte, dass die Indoldoppel-

¹⁾ *E. Schlittler* und *T. Alleman*, *Helv.* **31**, 128 (1948).

²⁾ *G. R. Clemo* und *G. A. Swan*, *Soc.* **1946**, 617.

³⁾ *A. Uffer* und *E. Schlittler*, *Helv.* **31**, 1397 (1948).

⁴⁾ Vgl. elektrolytische Reduktionen an ähnlichen Verbindungen, wie Oxyberberin (*W. H. Perkin jr.*, *Soc.* **1918**, 722), Oxypalmatin (*R. D. Haworth*, *J. B. Koepfli* und *W. H. Perkin jr.*, *Soc.* **1927**, 548), Oxysparteine (*F. Galinowsky* und *H. Schmid*, *M.* **79**, 322 (1948)).

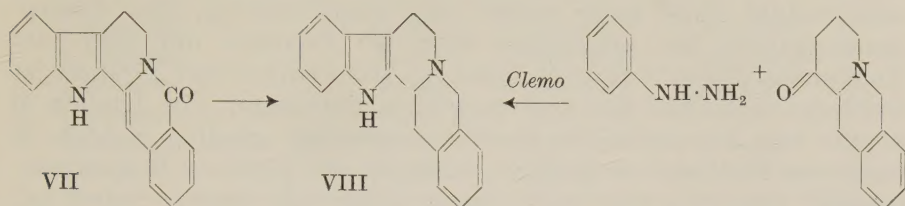
⁵⁾ Alle Absorptionsspektren in Feinsprit.

⁶⁾ *G. R. Clemo* und *G. A. Swan*, *Soc.* **1946**, 617.

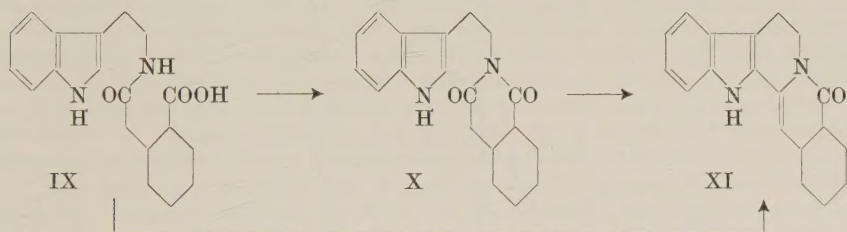
⁷⁾ Herrn Prof. Dr. *G. R. Clemo* danke ich an dieser Stelle bestens für die Ausführung des Mischschmelzpunktes.

⁸⁾ *R. B. Woodward*, *W. J. Brehm* und *A. L. Nelson*, *Am. Soc.* **69**, 2250 (1947); vgl. Tabelle.

bindung intakt geblieben war, was durch eine Mikrohydrierung, die eine Aufnahme von 7 Mol. Wasserstoff ergab, bestätigt wurde.



Wie oben schon erwähnt, ergab der von *Witkop* durchgeführte *Hofmann*'sche Abbau des Dihydroproduktes von II, dass Ring D und E im Yohimbin (IV) mit grosser Wahrscheinlichkeit transverknüpft sind. Zur Synthese von Yohimban (VI) kondensierten wir deshalb trans-Hexahydro-homophthalsäureanhydrid mit Tryptamin zu IX¹⁾ und stellten dabei fest, dass auch diese Synthese unter Umständen über das entsprechende Tryptimid X verlaufen kann²⁾.



Durch Ringschluss von verestertem IX oder von X mit Phosphor-oxychlorid erhielten wir ein Lactam in farblosen Krystallen vom Smp. 257—259° (Zers.) und einer Ausbeute von 5—10% (*Schlittler* und *Allemann*¹⁾): gelbliche Nadeln, Smp. 238° (Zers.). Eine wesentlich höhere Ausbeute erreichten wir durch Chromatographieren des rohen Ringschlussprodukts; dabei isolierten wir drei verschiedene Stoffe, deren Analysenwerte alle auf die Summenformel $C_{19}H_{20}ON_2$ stimmten:

Lactam A	260—261° (Zers.) farblos	20%
Lactam B	214—216° (Zers.) farblos	2%
Lactam C	304—306° (Zers.) gelb	1%

Es ist sehr wahrscheinlich, dass dem Lactam A die Formel XI zukommt, doch haben wir dies nicht beweisen können.

¹⁾ *E. Schlittler* und *T. Allemann*, *Helv.* **31**, 128 (1948).

²⁾ *E. Schlittler* und *R. Speitel*, *Helv.* **31**, 1199 (1948).

Wir reduzierten nun Lactam A elektrolytisch und erhielten eine Base vom Smp. 180—181° und der Bruttoformel $C_{19}H_{24}N_2$ (Yohimban 206°). Durch chromatographische Adsorption konnte das Reaktionsprodukt nicht mehr weiter aufgetrennt werden. Das Absorptionsspektrum der erhaltenen Base ist identisch mit dem des Yohimbans (Figur 2, Kurven f und e). Das synthetische Produkt ist wahrscheinlich eines der zwei möglichen Racemate. Aus Lactam B konnte kein krystallisiertes Reduktionsprodukt erhalten werden. C ergab aus Methanol in geringer Ausbeute ein farbloses Reduktionsprodukt vom Smp. 240—245°, das in Äther sehr schwer löslich ist.

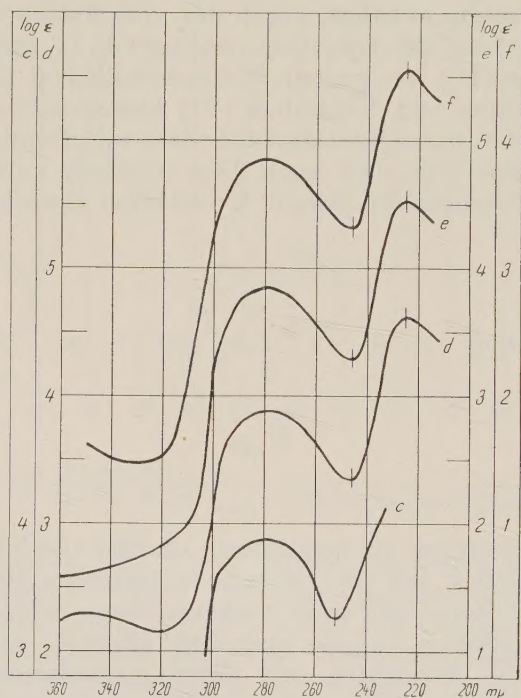


Fig. 2.

Kurve	$\log \epsilon_{\max}$ des Spektrums von	bei 350 $m\mu$	280 $m\mu$	225 $m\mu$
f	reduziertem Lactam A		3,86	4,56
e	Yohimban (VI)		3,84	4,53
d	reduziertem Lactam VII	2,29	3,87	4,62
c	VIII nach Clemo ¹⁾		ca. 3,9	

1) G. R. Clemo und G. A. Swan, Soc. 1946, 617.

Otto-Reaktionen¹⁾.

Alkaloid	H ₂ SO ₄ conc.	Kleiner Krystall K ₂ Cr ₂ O ₇	nach 2–5 Min. (schütteln)
Strychnin	farblos	rotviolett	karminrot
Yohimbin	farblos	blauviolett	gelborange
Yohimban	farblos	blauviolett	gelborange
reduziertes Lactam A .	farblos	blauviolett	orange
reduziertes Lactam VII	farblos	gelb	grün-gelb
Indol	farblos	blass-violett	dunkelbraun

Die Absorptionsspektren wurden in unserem Institut von Herrn *P. Zoller* mit einem *Beckman*-Quarz-Spektrophotometer, Modell DU, aufgenommen.

Experimenteller Teil.

Alle Schmelzpunkte sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert; Fehlergrenze: $\pm 2^\circ$.

Abbau von Yohimbon zu Yohimban (VI).

2 g Yohimbon (Smp. 302–305⁰)²⁾, 10 g Hydrazinhydrat und 30 cm³ absoluter Alkohol (über Natrium destilliert) werden im Bombenrohr unter Luftabschluss bis zur vollständigen Lösung geschüttelt. Dann fügt man nach und nach 2 g fein geschnittenes Natrium hinzu und erhitzt die Bombe während 17 Stunden auf 170–180°. Nach Abkühlen erstarrt der Rohrinhalt zu einem feinen Krystallbrei. Dieser wird mit 100 cm³ Salzsäure (1:1) so lange auf dem Wasserbad erwärmt, bis der Geruch nach Hydrazinhydrat verschwunden ist. Das ausgeschiedene, schwerlösliche Hydrochlorid wird nach Abkühlen abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 1,5 g = 70%.

Zur Isolierung der Base wird das Hydrochlorid in heissem Wasser suspendiert, mit konz. Ammoniak alkalisch gemacht, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Nach Auflösen in heissem Alkohol und Stehenlassen über Nacht krystallisiert das Yohimban in langen, farblosen Prismen, welche bei 197° sintern und bei 206° unter Zersetzung schmelzen. Die Substanz lässt sich im Hochvakuum (0,01 mm) bei 120° sublimieren.

Zur Analyse wurde noch zweimal aus Alkohol umkrystallisiert und 14 Stunden bei 40° und 0,04 mm über Phosphorperoxyd getrocknet.

4,302 mg Subst.	gaben 12,85 mg CO ₂ und 3,33 mg H ₂ O
3,723 mg Subst.	gaben 11,06 mg CO ₂ und 2,89 mg H ₂ O
4,159 mg Subst.	gaben 12,47 mg CO ₂ und 3,17 mg H ₂ O
4,300 mg Subst.	gaben 12,840 mg CO ₂ und 3,330 mg H ₂ O
3,507 mg Subst.	gaben 0,318 cm ³ N ₂ (25°, 738 mm)
3,145 mg Subst.	gaben 0,279 cm ³ N ₂ (23°, 749 mm)
C ₁₉ H ₂₄ N ₂	Ber. C 81,38 H 8,63 N 9,99%
(280,40)	Gef. „ 81,51 „ 8,66 „ 10,09%
	„ 81,08 „ 8,69 „ 10,10%
	„ 81,64 „ 8,53%
	„ 81,49 „ 8,67%

$[\alpha]_D^{25} = -83^\circ$; $-81^\circ \pm 4^\circ$ (2 dm-Rohr, c = 0,5047 in Alkohol).

¹⁾ *R. B. Woodward, W. J. Brehm und A. L. Nelson, Am. Soc.* **69**, 2250 (1947).

²⁾ Hergestellt nach *B. Witkop, A.* **554**, 105 (1943). Aus 20 g Yohimbin (*Sandoz*, Ph. H. V.) wurden 8 g Yohimbon (= 50%) erhalten.

Hydrochlorid: feine Nadelchen aus absolutem Methanol, Smp. 267—269° (Zers.). Das Salz ist sowohl in kaltem wie in heissem Wasser beinahe unlöslich.

Zur Analyse wurde 16 Stunden bei 70° und 0,04 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet.

2,138 mg Subst. gaben 0,166 cm ³ N ₂ (25°, 746 mm)	
2,72 mg Subst. verbrauchten 1,21 cm ³ AgNO ₃ (f = 0,250)	
C ₁₉ H ₂₄ N ₂ , HCl	Ber. N 8,84 Cl 11,19%
(316,87)	Gef. „ 8,73 „ 11,12%

Hydrojodid: aus Alkohol, Smp. 298—300° (Zers.).

Homophtaloyl-tryptamin-methylester¹⁾.

Durch Behandeln von Homophtaloyl-tryptamin²⁾ mit einem Überschuss ätherischer Diazomethanolösung wird der Ester aus Benzol in farblosen Krystallen vom Smp. 115—115,5° erhalten. Zur Analyse wurde noch zweimal aus Benzol umkrystallisiert und 20 Stunden im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet.

4,027 mg Subst. gaben 10,567 mg CO ₂ und 2,167 mg H ₂ O	
4,036 mg Subst. gaben 0,303 cm ³ N ₂ (23°, 735 mm)	
C ₂₀ H ₂₀ O ₃ N ₂	Ber. C 71,41 H 5,99 N 8,33%
(336,38)	Gef. „ 71,61 „ 6,02 „ 8,38%

Reduktion des Lactams VII.

Die Apparatur zur elektrolytischen Reduktion besteht aus einem Becherglas von 800 cm³ (hohe Form), einer Tonzelle von 200 cm³ Inhalt und 44 mm lichter Weite, einer Anode in Form eines Hohlzylinders (50 mm Durchmesser, 2 mm Bleiblech) von gleicher Höhe wie das Diaphragma (14,5 cm) und einer rotierenden Bleikathode (30 mm breit und 2 mm dick).

Anodenflüssigkeit: 30-proz. Schwefelsäure, Kathodenflüssigkeit: 200 mg Lactam VII (Smp. 312—314°, zers.)³⁾ in 50 cm³ Eisessig (heiss gelöst, abgekühlt) und 50 cm³ Schwefelsäure 1:1. Die Kathode taucht etwa 7 cm in die Reaktionslösung ein. Bei einer Stromstärke von 6 Amp. (0,15 Amp./cm²) steigt die Temperatur auf 60°, und die anfangs stark gelbe Lösung wird nach 2—3 Stunden farblos. Nach 12 Stunden wird die Kathodenflüssigkeit mit Eis versetzt, mit konz. Ammoniak die Base gefällt und fünfmal mit Chloroform ausgezogen. Die vereinigten Extrakte werden nun einmal mit 20 cm³ 2-n. Salzsäure durchgeschüttelt, wobei sich das schwer lösliche Hydrochlorid ausscheidet. Nach Ablassen des Chloroforms wird die Salzsäureschicht von den Krystallen getrennt; diese werden zum Chloroform gegeben und mit verdünntem Ammoniak durchgeschüttelt. Das Chloroform wird abgetrennt, getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand von 140 mg wird in wenig absolutem Methanol gelöst, mit methylalkoholischer Salzsäure versetzt und langsam durch eine 1 cm hohe Säule gereinigter Tierkohle filtriert. Das Filtrat wird zur Trockne verdampft, wiederum in Methanol gelöst und im Vakuum eingengt, bis sich Krystalle ausscheiden. Das nach Erkalten abfiltrierte Produkt (90 mg entspr. 41%) bildet farblose Blättchen, die sich bei 290° zersetzen, ohne jedoch bis 350° zu schmelzen.

Zur Analyse wurde die Substanz noch zweimal aus absolutem Methanol umkrystallisiert und 20 Stunden bei Zimmertemperatur im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

¹⁾ Versuch von *R. Speitel*.

²⁾ *E. Schlittler* und *T. Allemann*, *Helv.* **31**, 128 (1948).

³⁾ Hergestellt nach *E. Schlittler* und *T. Allemann*, *Helv.* **31**, 128 (1948), abgeänderte Aufarbeitung nach *E. Schlittler* und *R. Speitel*, *Helv.* **31**, 1199 (1948).

3,827; 3,491 mg Subst. gaben 10,30; 9,42 mg CO₂ und 2,17; 2,00 mg H₂O
 4,084 mg Subst. gaben 0,311 cm³ N₂ (23°, 743 mm)
 2,138 mg Subst. verbrauchten 0,95 cm³ AgNO₃ (f = 0,255)

C ₁₉ H ₁₈ N ₂ , HCl	Ber. C 73,41	H 6,16	N 9,01	Cl 11,42%
(310,82)	Gef. „ 73,43; 73,65	„ 6,35; 6,41	„ 8,59	„ 11,33%

70 mg des umkrystallisierten Hydrochlorids werden in Wasser suspendiert, mit verdünntem Ammoniak versetzt, mit Chloroform ausgezogen, der Extrakt mit Pottasche getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (60 mg) krystallisiert aus verdünntem Alkohol und zeigt dann den Smp. 191–192°.

Zur Analyse wurde die Base zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und bei Zimmertemperatur 10 Stunden im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

3,599 mg Subst. gaben 10,962 mg CO₂ und 2,202 mg H₂O

3,166 mg Subst. gaben 0,282 cm³ N₂ (23°, 747 mm)

3,672 mg Subst. nahmen 2,353 cm³ H₂ auf (22°, 732 mm) (PtO₂, Eisessig)

C ₁₉ H ₁₈ N ₂	Ber. C 83,17	H 6,61	N 10,21%	D. Z. 7
(274,35)	Gef. „ 83,10	„ 6,85	„ 10,10%	D. Z. 6,99

Hexahydrohomophthalsäure.

Diese Verbindung wird nach der Vorschrift von *Windaus, Hückel und Revery*¹⁾ hergestellt. Bei der Hydrierung (t: 50°) von Homophthalsäure²⁾ mit 10% Platinoxid (New Metals & Chemical Ltd., London) in der 10-fachen Menge Eisessig ist jedoch die Wasserstoffaufnahme schon nach 5 Stunden, mit Platinoxid nach *Adams*³⁾ sogar in 2 Stunden beendet.

trans-Hexahydro-homophthaloyl-tryptamin (IX).

5 g Tryptamin⁴⁾ werden mit 5 g trans-Hexahydro-homophthalsäureanhydrid¹⁾ in 300 cm³ absolutem Benzol nach *Schlittler* und *Allemann*⁵⁾ kondensiert. Das Benzol wird abgegossen und mit 150 cm³ 2-n. Natronlauge ausgeschüttelt. In der gleichen Lauge wird der Kolbenrückstand gelöst, die alkalische Lösung zweimal mit 100 cm³ Chloroform gewaschen und unter Kühlen mit 2-n. Salzsäure angesäuert. Das Kondensationsprodukt wird abfiltriert und sofort in 100 cm³ kaltem Methanol gelöst, 250 cm³ Chloroform zugegeben, die Lösung zweimal mit 100 cm³ Wasser gewaschen und sofort auf ein kleines Volumen eingengt. Die ausgeschiedenen weissen Krystalle werden abfiltriert und getrocknet. Ausbeute: 7,1 g = 73%; Smp. 150–160°. Aus wenig Methanol umkrystallisiert schmilzt die Amidsäure bei 176–178°.

Zur Analyse wurde noch zweimal aus wenig absolutem Methanol umkrystallisiert und 12 Stunden bei 22° im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

4,527 mg Subst. gaben 11,555 mg CO₂ und 2,985 mg H₂O

3,765 mg Subst. gaben 0,282 cm³ N₂ (25°, 741 mm)

C ₁₉ H ₂₄ O ₃ N ₂	Ber. C 69,49	H 7,37	N 8,54%
(328,40)	Gef. „ 69,63	„ 7,38	„ 8,37%

trans-Hexahydro-homophthaloyl-tryptimid (X).

Wird das ausgefällte Produkt der obigen Kondensation nicht in Methanol-Chloroform aufgenommen, sondern in viel absolutem Methanol mit Norit 1 Stunde gekocht, so scheiden sich beim Abkühlen statt der Amidsäure sehr schwer lösliche, weisse Krystalle vom Smp. 242–243° aus.

¹⁾ A. *Windaus*, W. *Hückel* und G. *Revery*, B. **56**, 91 (1923).

²⁾ A. *Meyer* und R. *Vittenet*, Ann. Chim. [10] **17**, 271 (1932).

³⁾ R. *Adams*, V. *Voorhees* und R. L. *Shriner*, Org. Synth., Coll. Vol. I, 452.

⁴⁾ C. *Schöpf* und H. *Steuer*, A. **558**, 131 (1947).

⁵⁾ E. *Schlittler* und T. *Allemann*, Helv. **31**, 128 (1948).

Zur Analyse wurde noch zweimal aus viel absolutem Methanol umkrystallisiert und bei Zimmertemperatur und 0,005 mm 10 Stunden über Phosphorpentoxyd getrocknet.

3,802 mg Subst. gaben 10,288 mg CO₂ und 2,469 mg H₂O

3,923 mg Subst. gaben 0,313 cm³ N₂ (23°, 741 mm)

C₁₉H₂₂O₂N₂ Ber. C 73,52 H 7,15 N 9,03%

(310,39) Gef. „ 73,67 „ 7,27 „ 8,97%

Ringschluss zum Lactam.

5 g (0,017 Mol.) Amidsäure IX (Smp. 150–160°) in Methanol gelöst, werden mit 50 cm³ ätherischer Diazomethanlösung (0,025–0,03 Mol.) in der Kälte versetzt. Nach 5 Minuten werden das überschüssige Diazomethan und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Darauf wird der rohe Ester mit 100 g Phosphoroxychlorid gekocht und nach 1 Stunde das Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt. Der Rückstand wird mit gesättigter Sodalösung alkalisch gemacht, mit Chloroform ausgezogen, das Chloroform mit Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert.

a) Der dunkle Rückstand wird in Methanol gelöst, mit Norit aufgeköcht und auf ein kleines Volumen eingeeengt. Nach Stehen über Nacht bei 0° scheiden sich farblose Krystalle ab, die abgesaugt und mit Methanol gut gewaschen den Smp. 257–259° (Zers.) zeigen. Ausbeute: 5–10%. Die reine Substanz lässt sich im Hochvakuum (0,01 mm) bei 220° sublimieren.

Zur Analyse wurde noch zweimal aus Methanol umkrystallisiert und 8 Stunden bei Zimmertemperatur und 0,005 mm getrocknet.

4,639 mg Subst. gaben 13,320 mg CO₂ und 2,750 mg H₂O

3,566 mg Subst. gaben 0,296 cm³ N₂ (22°, 744 mm)

C₁₉H₂₀ON₂ Ber. C 78,05 H 6,90 N 9,58%

(292,37) Gef. „ 78,36 „ 6,63 „ 9,37%

b) Besser wird der Verdampfungsrückstand (1 g) des alkalischen Chloroformauszugs in einem Gemisch von Benzol-Chloroform (2:1) gelöst und an 30 g Aluminiumoxyd (CIBA grob, auf Lackmus neutral) chromatographiert. Zum Nachwaschen dienen je 100 cm³ Lösungsmittel pro Fraktion.

Fraktion	Lösungsmittel	Verdampfungsrückstand Smp. zers.	Lac- tam
1–3	Benzol-Chloroform 2:1	380 mg, daraus 200 mg Kryst. Smp. 250–254°	A
4–8	Benzol-Chloroform 2:1	110 mg, daraus 20 mg Kryst. Smp. 217–225°	B
9	Benzol-Chloroform 1:1	Spuren	
10	Benzol-Chloroform 1:2	10 mg, Krystalle Smp. 260–268°	
11–15	Benzol-Chloroform 1:9	120 mg, daraus 10 mg Kryst. Smp. 275–280°	C
16–17	Chloroform	100 mg, daraus wenige Kryst. Smp. 225–227°	
18–20	Chloroform-Methanol 100:0,5	120 mg	dunkelrotes Öl
21–22	„ 99:1	20 mg	
23–24	„ 95:5	60 mg	
25–26	„ 90:10	40 mg	
27–28	Methanol	20 mg	

Lactam A, farblose Krystalle aus Methanol, Smp. 260—261° (Zers.). Zur Analyse wurde zweimal aus Methanol (das erstemal unter Zusatz von Norit) umkrystallisiert und zwei Stunden über Phosphorpentoxyd bei 60° und 0,05 mm getrocknet.

4,530; 3,727 mg Subst. gaben 13,00; 10,69 mg CO₂ und 2,80; 2,32 mg H₂O

3,405; 3,380 mg Subst. gaben 0,293; 0,294 cm³ N₂ (21°, 745 mm; 24°, 742 mm)

C ₁₉ H ₂₀ ON ₂	Ber. C 78,05	H 6,90	N 9,58%
(292,37)	Gef. „ 78,30; 78,29	„ 6,92; 6,97	„ 9,80; 9,76%

Lactam B, farblose Krystalle aus verdünntem Methanol, Smp. 214—216° (Zers.). Zur Analyse wurde zweimal aus verdünntem Methanol umkrystallisiert und bei Zimmertemperatur und 0,01 mm 20 Stunden über Phosphorpentoxyd getrocknet.

3,800 mg Subst. gaben 10,870 mg CO₂ und 2,336 mg H₂O

C ₁₉ H ₂₀ ON ₂ (292,37)	Ber. C 78,05	H 6,90%	Gef. C 78,06	H 6,88%
--	--------------	---------	--------------	---------

Lactam C, grünlich-gelbe Krystalle aus Methanol, Smp. 304—306° (Zers.). Zur Analyse wurde noch zweimal aus Methanol umkrystallisiert und bei Zimmertemperatur und 0,01 mm 20 Stunden über Phosphorpentoxyd getrocknet.

3,390 mg Subst. gaben 9,715 mg CO₂ und 2,084 mg H₂O

C ₁₉ H ₂₀ ON ₂ (292,37)	Ber. C 78,05	H 6,90%	Gef. C 78,20	H 6,88%
--	--------------	---------	--------------	---------

Reduktion des Lactams A.

200 mg Lactam A (Smp. 260—261°) werden in 50 cm³ Eisessig und 50 cm³ Schwefelsäure (1:1) gelöst und in der oben angegebenen Apparatur elektrolytisch reduziert. Nach 7 Stunden (Stromstärke 6 Amp.) wird noch 2 Stunden bei 1—2 Amp. weiterreduziert, wobei sich die Reaktionslösung gleichzeitig abkühlt. Die saure Lösung wird dann mit genügend Eis versetzt, mit konz. Ammoniak alkalisch gemacht und zweimal mit Äther ausgezogen. Die vereinigten Ätherauszüge werden fünfmal mit 2-n. Salzsäure ausgeschüttelt, die sauren Extrakte mit Äther gewaschen, unter Kühlen mit Ammoniak alkalisch gemacht und wiederum mit Äther (zweimal) ausgezogen. Die ätherische Lösung wird mit Pottasche getrocknet, der Äther abdestilliert und die Base aus wenig absolutem Methanol umkrystallisiert. Derbe, farblose Krystalle vom Smp. 180—181°. Ausbeute: 50 mg. Die Base lässt sich im Hochvakuum (0,01 mm) bei 120° sublimieren.

Zur Analyse wurde noch zweimal aus absolutem Methanol umkrystallisiert und bei Zimmertemperatur 20 Stunden bei 0,01 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet.

3,779 mg Subst. gaben 11,270 mg CO₂ und 2,912 mg H₂O

C ₁₉ H ₂₄ N ₂ (280,40)	Ber. C 81,38	H 8,63%	Gef. C 81,38	H 8,62%
---	--------------	---------	--------------	---------

Hydrojodid: Aus Alkohol farblose Krystalle vom Smp. 299—301° (Zers.). Zur Analyse wurde 10 Stunden bei 25° und 0,05 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet.

4,117 mg Subst. verbrauchten 2,960 cm³ 1/50 n Na₂S₂O₃

C ₁₉ H ₂₄ N ₂ , HJ (408,33)	Ber. J 31,08%	Gef. J 30,42%
--	---------------	---------------

Die Mikroanalysen verdanken wir teilweise dem mikroanalytischen Laboratorium der CIBA Aktiengesellschaft (Dr. H. Gysel); teilweise wurden sie im Mikrolaboratorium der Organisch-chemischen Anstalt (Leitung E. Thommen) ausgeführt.

Zusammenfassung.

Durch Reduktion von Yohimbon nach Wolff-Kishner wurde der Grundkörper des Yohimbins, das „Yohimban“ erhalten. Ein Syntheseversuch führte wahrscheinlich zu einem der dabei möglichen Racemate.

Curriculum vitae.

Als Sohn des Stephan Jost, Ing. Chemiker aus Klosters-Serneus (Graubünden) und der Clara Jost geb. Blumer wurde ich, *Joachim Jost*, am 29. Oktober 1920 in Basel geboren. Hier besuchte ich auch die Primarschule und das Humanistische Gymnasium, wo ich im Frühjahr 1939 die Maturitätsprüfung bestand. Anschliessend immatrikulierte ich mich an der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel zum Studium der Chemie. 1944 zogen meine Eltern nach Herisau. Die vorliegende Arbeit entstand vom April 1946 bis zum März 1949 unter der Leitung von Prof. Dr. E. Schlittler. Eine in den Jahren 1944/45 unter Prof. Dr. P. Ruggli angefangene Arbeit wurde nach seinem Tode nicht mehr weitergeführt.

Im Laufe meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren und Dozenten:

K. Bucher, P. Buchner, F. Bürki, H. Erlenmeyer, F. Fichter, C. Grob, A. Hagenbach, P. Huber, W. Kuhn, E. Miescher, T. Reichstein, M. Reinhard, P. Ruggli, H. Rupe, E. Schlittler und R. Wizinger.

